

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292053

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 3/20

C 0 8 J 3/20

Z

C 0 8 L 25/04

C 0 8 L 25/04

69/00

69/00

71/12

71/12

81/00

81/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-44200

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998)2月12日

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(31) 優先権主張番号 特願平9-48554

(72) 発明者 山岸 幹

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業

(32) 優先日 平9(1997)2月18日

株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性の改善と、揮発分が少ないという特性を同時に満足し得る熱可塑性樹脂組成物を工業的に使用するエネルギーを少なくして、作業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (A) と、熱可塑性樹脂

(A) よりも熔融温度又はガラス転移点が10℃以上低い熱可塑性樹脂 (B) 及び (C) とを熔融混練し熱可塑性樹脂組成物を製造する方法において、分子量300以下の揮発分を500ppmから30,000ppm含有する熱可塑性樹脂 (A) と (A) 成分より分子量300以下の揮発分の少ない熱可塑性樹脂 (B) とを熔融混練機のトップ供給口からフィードし、減圧脱揮後、サイドフィード口から熱可塑性樹脂 (C) を供給することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（A）と、熱可塑性樹脂（A）よりも熔融温度又はガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い熱可塑性樹脂（B）及び（C）とを熔融混練し熱可塑性樹脂組成物を製造する方法において、分子量300以下の揮発分を500ppmから30,000ppm有する熱可塑性樹脂（A）と（A）成分より分子量300以下の揮発分の少ない熱可塑性樹脂（B）とを熔融混練機のトップ供給口からフィードし、減圧脱揮後、サイドフィード口から熱可塑性樹脂（C）を供給することの特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 トップ供給口からフィードする熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）との量が、 $(B)/(A)=0.05\sim 1$ であり、かつサイドフィード口から供給する熱可塑性樹脂（C）の量が $(C)/(B)=0.5\sim 5$ であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂（A）がポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性樹脂（B）及び（C）がスチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 熱可塑性樹脂（A）がポリフェニレンスルフィド樹脂、熱可塑性樹脂（B）及び（C）が変性ポリフェニレンエーテル樹脂及び又はスチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 熱可塑性樹脂（A）がポリカーボネート樹脂、熱可塑性樹脂（B）及び（C）がABS樹脂及び又はスチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂（A）がポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性樹脂（B）が汎用ポリスチレン、熱可塑性樹脂（C）がエラストマー補強スチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 トップフィード口からサイドフィード口手前までのバレル温度を $280\sim 360^{\circ}\text{C}$ とし、サイドフィード口以降のバレル温度を $200\sim 320^{\circ}\text{C}$ とすることを特徴とする請求項1～2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 減圧脱揮機構が熔融混練機のサイドフィードの後段にも設置することの特徴とする請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】 熔融混練機のサイドフィードの後段に設置する減圧脱揮機構の更に後段に揮発性難燃剤をフィードすることを特徴とする請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂組成

物の製造方法に関するものである。詳しくは、熔融温度又はガラス転移温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上異なる熱可塑性樹脂の配合により、耐衝撃性に優れ、揮発分の少ない熱可塑性樹脂組成物を工業的に有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 耐熱性は高いが流動性・衝撃強さが低い特性をもつ熱可塑性樹脂（A）は、熔融温度又はガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い熱可塑性樹脂又は／及びエラストマー等と混合して使用されて来た。従来、熱可塑性樹脂（A）と熔融温度又はガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い熱可塑性樹脂又は／及びエラストマー等を混合する方法としては、次の方法がある。

（1）両者の樹脂粉体又はペレットを固体状態で混合し、一段熔融押出機等の練機を用いて熔融混練してペレット化した後、そのペレットを射出成形あるいは、押出成形して成型品を得る方法。

（2）両者の樹脂粉体又はペレットを固体状態でタンブラーで混合し、得られた混合物を直接射出成形あるいは、押出成形して、成型品を得る方法。

（3）熱可塑性樹脂（A）と少量の熱可塑性樹脂（A）より熔融温度又はガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い熱可塑性樹脂（B）を固体状態で混合し、熔融押出機等の混練機を用いてペレット化した後、更に熱可塑性樹脂（A）より熔融温度又はガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い熱可塑性樹脂（C）等と固体状態で混合後、2段目の熔融押出機等の混練機を用いてペレットを得る方法（特開平4-117444号公報）。

【0003】 しかしながら、（1）の方法では、樹脂の均一化を図るためには熔融押出機等の混練でA成分の熔融のため樹脂温度が上がりすぎ、B成分等の劣化により衝撃強度等が低下する。衝撃強度等の低下をさけるため樹脂温度を下げると混練が悪くなるだけでなく、揮発分を少なくすることができない。又エラストマーの添加量増加では、対衝撃性は改善されるが揮発分を下げることはできない。

【0004】 （2）の方法においては、A成分の脱揮ができないため、成型後のシルバーストリークス等が発生すると共に、熱可塑性樹脂（B）が先に熔融して熱可塑性樹脂（A）の熔融混練が不十分となり、熱可塑性樹脂（A）の未熔融物の粒が発生すると共に、十分な衝撃強度が得られない。（3）の方法（マスターバッチ法）では、熔融混練を2段で行うため、樹脂の劣化が起こり衝撃強度が低下するとともに、エネルギー的に不利で、作業的に複雑になるというような困難が伴う。

【0005】 特開7-149917号公報は、ポリフェニレンエーテル及び芳香族アルケニル化合物重合体からなる組成物100重量部に、1重量部以上の有機溶媒を存在させて押出機を用いて熔融混練する際に、樹脂の流れ方向に対して上流側にある原料投入口からポリフェニ

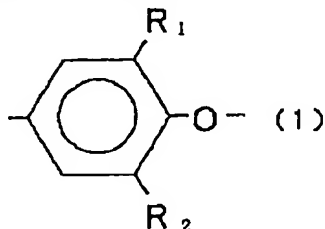
レンエーテル、芳香族アルケニル化合物の重合体の一部、有機溶媒を供給し、下流側にある原料投入口から残りの芳香族アルケニル化合物重合体を供給する熱可塑性樹脂組成物の製造方法を開示している。この方法は、有機溶媒がポリフェニレンエーテル及び芳香族アルケニル化合物の重合体の混合物と押出機で混練されるため、組成物の混合具合が不十分となる。十分混合するために有機溶媒の量を増加すると、有機溶媒の除去が困難となるばかりでなく、第1原料供給口にガスの逆流が発生し、押出生産性が下がると共に、押出量の変動が発生する。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐衝撃性の改善と、揮発分の少ないという相反する特性を同時に満足し得る熱可塑性樹脂組成物を工業的に使用するエネルギーを少なくして有利に製造することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、熱可塑性樹脂(A)と、熱可塑性樹脂(B)よりも熔融温度又はガラス転移点が10℃以上低い熱可塑性樹脂(C)及び(C)とを熔融混練し熱可塑性樹脂組成物を製造する方法において、分子量300以下の揮発分を500ppmから30,000ppm



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素を表す。但し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は同時に水素ではない。)

【0010】ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

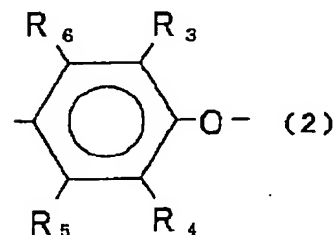
【0011】この中で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが特に好ましい。ポリフェニレンエーテル共重合体とは、例えばフェニレンエーテル構造を主単量単位とする共重合体である。その例として

ppm有する熱可塑性樹脂(A)と(A)成分より分子量300以下の揮発分の少ない熱可塑性樹脂(B)とを熔融混練機のトップ供給口からフィードし、減圧脱揮後、サイドフィード口から熱可塑性樹脂(C)を供給することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。

【0008】熱可塑性樹脂(A)、(B)、(C)の組み合わせとしては、熱可塑性樹脂(A)がポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性樹脂(B)、(C)がスチレン樹脂、熱可塑性樹脂(A)がポリフェニレンスルフィド樹脂、熱可塑性樹脂(B)及び(C)が変性ポリフェニレンエーテル樹脂及び又はスチレン樹脂、熱可塑性樹脂(A)がポリカーボネート樹脂、熱可塑性樹脂(B)及び(C)がABS樹脂及び又はスチレン樹脂、熱可塑性樹脂(A)がポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性樹脂(B)が汎用ポリスチレン、熱可塑性樹脂(C)がエラストマー補強スチレン樹脂、等が挙げられる。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記的一般式(1)及び/又は(2)で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体である。これら樹脂の混合物も有用である。

#### 【0009】

#### 【化1】



は、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体あるいは2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等がある。

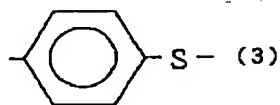
【0012】また、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいる樹脂も有用である。少量共存させることが提案されているものの例としては、特開平1-297428号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

【0013】また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。さらに、例えば特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号

公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも含む。本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は、例えば特公平5-13966号公報に記載されている方法に従ってジブチルアミンの存在下に2,6-キシレノールを酸化カップリング重合して製造することができる。また、分子量および分子量分布は特に限定されるものではない。

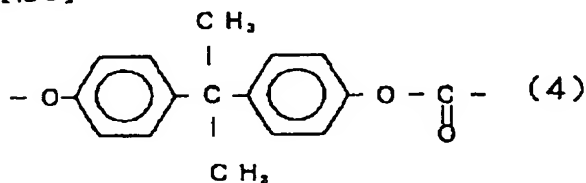
【0014】本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂とは、一般にはPPSとも呼ばれ、下記的一般式(3)で表される繰り返し単位を有する単独重合体である。

【化2】



【0015】本発明のポリカーボネート樹脂とは、下記的一般式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体である。

【化3】



【0016】本発明のスチレン樹脂とは、汎用ポリスチレン及びエラストマー補強スチレン樹脂を示す。本発明の汎用ポリスチレンとしては、スチレンのほか、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレンなどの $\alpha$ -アルキル置換スチレン等の重合体、及びこれらビニル芳香族化合物1種以上と他のビニル化合物の少なくとも1種以上との共重合体、これら2種以上の共重合体が挙げられる。ビニル芳香族化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられる。これら樹脂の重合方法としてはラジカル重合ばかりでなくイオン重合も挙げられる。これらの重合体の中で特に好ましい重合体は、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)である。これら樹脂の混合物も有用である。

【0017】エラストマー補強スチレン樹脂に用いるエラストマーとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合

体などを挙げるができる。特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体及びこれらの部分水素添加物が好ましい。

【0018】エラストマー補強スチレン樹脂としては、エラストマー補強ポリスチレン(HIPS)、エラストマー補強スチレン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)が好ましい。これら樹脂の混合物も有用である。エラストマー含有量は6%以上、好ましくは8%以上、更に好ましくは10%以上である。組成物の量的範囲は、A成分が5~92.5重量%、B成分が5~80重量%、C成分が2.5~80重量%が好ましい。より好ましくはA成分が10~90重量%、B成分が5~70重量%、C成分が2.5~60重量%である。

【0019】トップフィードでA成分に加えてB成分を加えるのはA成分の熔融混練を助け、吐出量を上げる効果を有すると共にC成分との熔融混練を助けるためである。B成分の量はA成分に対し5~100重量%が好ましく、より好ましくは10~50重量%、最も好ましくは20~30重量%である。B成分が多すぎると熱可塑性樹脂組成物の揮発分が増すと共にB成分の熱劣化が進む上に、更にはB成分のみが先に熔融しやすくなりA成分が均一に熔融しにくく好ましくない。B成分が少なすぎるとA成分の熔融混練が悪くなり低押出吐出量とせざるを得なくなるばかりか押出が不安定になると共に次のC成分との混練が悪くなり押出が不安定となり好ましくない。

【0020】C成分の量はB成分に対し50~500重量%が好ましい。より好ましくは75~300重量%、最も好ましくは100~200重量%である。C成分が少なすぎると相対的にB成分が多いということになり、B成分の熱劣化が進むことになる。C成分が多すぎると樹脂組成物の温度が急激に低下し押出が不安定となり、好ましくない。熱可塑性樹脂(A)の流動性向上のために、熱可塑性樹脂(B)や熱可塑性樹脂(C)の熔融温度又はガラス転移温度は熱可塑性樹脂(A)のよりも10℃以上低い必要がある。好ましくは30℃以上が有用である。

【0021】A成分中の分子量300以下の揮発分は熔融温度(軟化温度)の高い熱可塑性樹脂(A)の熔融温度を下げ、熔融温度がA成分より低いB成分との混練を向上させる効果がある。しかし、多すぎる場合には熔融混練機での脱揮が不十分となり成型後のシルバーストリークス等が発生すると共に、十分な衝撃強度が得られない。従って、A成分中の分子量300以下の揮発分の量は500ppm~30,000ppmの必要がある。A成分中の分子量300以下の揮発分は熱可塑性樹脂

(A)の重合溶媒やモノマー・オリゴマー等を洗浄・濾過・乾燥した残留分とし、新たに後から添加し含浸させる工程を省くことができる。

【0022】B成分中の分子量300以下の揮発分は、

A成分中の分子量300以下の揮発分量以上の場合、B成分の熔融温度が低下しすぎるため、A成分との熔融混練がしにくくなる。従って、B成分中の分子量300以下の揮発分は、A成分中の揮発分より少ないことが必要である。分子量300以下の揮発分としては、エチルベンゼン、キシレン、トルエン、スチレン等の炭素数6～18の芳香族炭化水素、炭素数1～10のアルコール類等があげられる。

【0023】以下製造方法を図を用いて、説明する。図1で請求項6のケースについて詳述すると押出機等の熔融混練機において原料の流れ方向に対して上流側に設けられた第1原料供給口(1)、第2原料供給口(2)を有し、第1供給口(1)よりポリフェニレンエーテル樹脂(A)、汎用ポリスチレン(B)をドライブレンド又は／及び個別に供給し、揮発分の多いポリフェニレンエーテル樹脂濃度の高い組成で(5)にて第1段脱揮をした後、第2供給口(2)よりエラストマー補強スチレン樹脂(C)を加えることを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造法に関するものである。

【0024】また、他の組成物を添加することもできる。図1で請求項9のケースに他の組成物を添加するケースについて詳述すると押出機等の熔融混練機において原料の流れ方向に対して上流側に設けられた第1原料供給口(1)、第2(2)、第3(3)、第4原料供給口(4)を有し、第1供給口(1)よりポリフェニレンエーテル樹脂(A)、汎用ポリスチレン(B)をドライブレンド又は／及び個別に供給し、揮発分の多いポリフェニレンエーテル樹脂濃度の高い組成で(5)にて第1段脱揮をした後、第2(2)供給口より汎用ポリスチレン(B)、エラストマー補強スチレン樹脂(C)、エラストマー(E)、不揮発性難燃剤(G)、第3(3)供給口より汎用ポリスチレン(B)、エラストマー補強スチレン樹脂(C)、エラストマー(E)、フィラー

(D)、不揮発性難燃剤(G)を加え、更に(8)より脱揮を行い、第4供給口より揮発性難燃剤(F)を液状添加することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物の製造法に関するものである。各原料供給口の間スクリュウ機構は送りと熔融混練の能力を有する機構とし、各原料供給口では樹脂がベントアップしないように圧力がかからないスクリュウ機構とする。第2

(2)、第3(3)供給口近くには、大気ベント口(6)、(7)をつけることが望ましい。第3供給口はフィードする物がない場合は使用せず、塞ぐケースもある。

【0025】エラストマー補強スチレン樹脂をサイドフィード供給することにより、エラストマーの熱履歴を少なくすることにより劣化を防ぎ、耐衝撃性の高いかつ揮発分の少ないポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得ることができる。エラストマー補強スチレン樹脂はすべてサイドフィードにすることが望ましいが、(A)成分単

独でトップ供給口(1)より供給する場合は、混練機スクリュウでの初期における熔融混練が不充分になるという問題があり、スチレン樹脂成分が存在しない場合、一部をトップフィードすることも可能である。

【0026】従来の一段押出ではエラストマー添加により耐衝撃性は向上するが、揮発分の少ない組成物は製造困難で、二段押出ではエラストマーの添加量増加によって耐衝撃性は向上するもののエラストマーの劣化により熱安定性に劣ると共に作業性が悪く、使用エネルギーが大きくなる。添加剤として揮発性難燃剤を加える場合、減圧脱揮の後に加えることにより、揮発ロスを減らすことができる。不揮発性難燃剤の場合は、どこから加えても良く、分割フィードもできる。

【0027】熔融混練機は、1軸・2軸・多軸押出機等であり、2軸押出機では例えばワナー&フライドラー社製のZSKシリーズ、東芝機械社製のTEMシリーズ、日本製鋼社製のTEMXシリーズ等が有用である。熔融混練機の長さとの口径の比は、 $L/D=10$ 以上( $L$ =長さ、 $D$ =スクリュウ径)80以下で、 $L/D$ が10より短いと脱揮、サイドフィードが困難になる。又、 $L/D$ が80より長いと樹脂の滞留時間が長くなり、樹脂が劣化しやすくなるので好ましくない。脱揮機構の圧力は熔融混練機の各脱揮出口で大気圧以下、好ましくは250 Torr以下、より好ましくは150 Torr以下、更に好ましくは50 Torr以下である。

【0028】熔融混練温度は樹脂トップフィード口から出口方向に向けて高めから低めに誘導するのが好ましい。トップフィード口から第1サイドフィード手前までは280～360℃好ましくは320～340℃、第1サイドフィード以降は200～320℃好ましくは240～300℃のバレル温度条件下とする。又、各ゾーンでは10 sec以上250 sec以下の切断速度にて行うことにより、均一な組成物を得ることができる。

【0029】D成分のフィラーとしては無機物粉末・無機物フィラー・有機物フィラー・着色剤・シリコン等があげられる。具体的には、珪藻土、カーボン、タルク、マイカ、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、ケブラー繊維、ステンレス繊維、銅繊維等の中から選ばれた1種又は2種以上の物をあげることができる。又これらを樹脂等とコンパウンドして取扱性・分散性を向上させたマスターバッチも有用である。

【0030】E成分のエラストマーとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体などを挙げることができる。特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。これらエラストマーの混合物も有用である。F成分の揮発性難燃剤としてはリン系難燃剤が好ましく沸点400℃以下のものでトリフェニルホスフェー

ト、クレジルジフェニルホスフェート等のリン系難燃剤があげられる。

【0031】G成分の不揮発性難燃剤としては沸点が400℃よりも高く減圧脱揮機構や先端のノズルで揮発しにくいものが有用である。具体的には、2官能フェノールによる結合構造と特定の単官能フェノールを末端構造に持つリン酸エステル化合物、三酸化アンチモン、ハロゲン系難燃剤の中から選ばれた1種又は2種以上の物をあげることができる。リン酸エステル化合物はより具体的には2, 2-ビスー〔4- (ビス (メチルフェノキシ) ホスフォニルオキシ) フェニル) プロパン (以下「CR741C」と略す) 〕、2, 2-ビスー〔4- (ビス (フェノキシ) ホスフォニルオキシ) フェニル) プロパン、レゾルシノールビス (ジフェニルフォスフェート) 等の芳香族縮合燐酸エステルの中から選ばれた1種又は2種以上の物をあげることができる。

【0032】F成分、G成分については、難燃剤に樹脂成分が溶融している形態で添加することもできる。尚、難燃剤に樹脂成分が溶融している形態は、例えば、特願平8-237812号、PCT/JP97/03179記載の方法によって得ることができる。熱可塑性樹脂以外の成分が入る組成物の量的範囲は、D成分が0~50重量%、E成分が0~30重量%、F成分が0~30重量%、G成分が0から30重量%が好ましい。より好ましくはD成分が0~42重量%、E成分が0~10重量%、F成分が0~10重量%、G成分が0~10重量%とする。

#### 【0033】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例においてA成分として用いたポリフェニレンエーテル樹脂は、クロロホルム中30℃で測定した極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.53であるポリ2, 6-ジメチル-1, 4フェニレンエーテル (以下「PPE」と略称する) の粉末を用いた。このものの分子量300以下の揮発分は、特に記載のない例では12, 000ppmであった。B成分としての汎用ポリスチレンは重量平均分子量26万・数平均分子量14万・分子量300以下の揮発分500ppmのポリスチレン (以下「GP」と略称する) 、C成分としてのエラストマー補強スチレン樹脂はポリブタジエン濃度12%・ポリブタジエン粒子径1.5 $\mu$ m・揮発分1, 000ppmのハイインパクトポリスチレン (以下「HIPS」と略称する) を用いた。

【0034】D成分としてのフィラーは直径13 $\mu$ m・カット長3mmのガラスファイバー (以下「GF」と略称する) を用いた。E成分のエラストマーとしてはスチレン-ブタジエン共重合体を用いた。F成分としての揮発性難燃剤としてはトリフェニルホスフェート (以下「TPP」と略称する) を用いた。G成分としての不揮発性難燃剤としては、2, 2-ビスー〔4- (ビス (メ

チルフェノキシ) ホスホリルオキシ) フェニル) プロパン (以下「CR741C」と略す) を用いた。

【0035】なお、実施例及び比較例に記した樹脂組成物及び成型品の特性評価、押し出し時の比エネルギーは次の方法に従って実施した。

(1) 溶融粘度 (MFR) : ASTM D1238

(2) アイゾット衝撃強度 : ASTM D256

(3) 曲げ強さ : ASTM D790

(4) 揮発分 : ガスクロマトグラフィーでエチルベンゼン、キシレン、トルエン、スチレンなどの低分子量揮発分はカラム充填剤PEG-20M; 25% (担体クロモソルブW、カラム長さ3m) を用い115℃で定量し、スチレンダイマー等の高分子量揮発分はカラム充填剤シリコンOV-17; 3% (担体クロモソルブW、カラム長さ3m) を用い、190℃及び260℃にて定量した。スチレントリマーより前の保持時間を有する成分を合計して樹脂組成物中の揮発性成分の量とした。

揮発分残存率 (%) : (押し出し機樹脂組成物揮発分/入り原料揮発分)  $\times$  100

【0036】(5) ガラス転移点 ( $T_g$ ) : バイロン法 (オリエンテック社、レオバイロンDDV-25FP)、損失弾性率のピーク位置温度。

(6) 比エネルギー (KWH/KG) : モーター出力側電力/吐出量

(7) PPE未溶融物の外観評価 : 厚さ0.04~0.06mm、大きさ50mm $\times$ 90mmのフィルムを作り、直径0.2mm以下の未溶融物が1個存在すると1点、0.2mm~0.5mmの未溶融物が1個存在すると10点と評価し、25点以下を良品 (○) とした。

#### 【0037】

【実施例1】溶融混練機としては、同方向2軸 (L/D=44) 押し出し機を用いた。図1のトップフィード (1) よりPPE54.7部/GP12.8部/酸化防止剤0.3部を加え溶融混練した後、(5) にて50 Torrにて減圧脱揮し、サイドフィード (2) よりHIPSを28部加え、溶融混練した後、(8) にて50 Torrにて脱揮し、更にTPPを4.2部加えた。(3) 及び(7) は塞いで使用しなかった。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

#### 【0038】

【比較例1】第1段溶融混練機としては、同方向2軸 (L/D=32) 押し出し機を用いた。トップフィードより、PPE54.7部/GP12.8部/酸化防止剤0.3部/HIPS28部を加え溶融混練した後、50 Torrにて減圧脱揮し、更にTPPを4.2部加えた。この組成物の揮発分は3, 200ppmであった。第2段溶融混練機としては、単軸90mm $\phi$ 押し出し機を用いた。第1段でできた樹脂組成物を全量トップフィードし、溶融混練後50 Torrで脱揮した。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0039】

【比較例2】第1段熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=32$ ）押出機を用いた。トップフィードより、PPE54. 7部/GP12. 8部/酸化防止剤0. 3部/HIPS25部/エラストマー3部を加え熔融混練した後、50 Torrにて減圧脱揮し、更にTPPを4. 5部加えた。この組成物の揮発分は3, 200 ppmであった。第2段熔融混練機としては、単軸90mmφ押出機を用いた。第1段でできた樹脂組成物を全量トップフィードし、熔融混練後50 Torrで脱揮した。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0040】

【実施例2】熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=44$ ）押出機を用いた。図1のトップフィード（1）より分子量300以下の揮発分を30, 000 ppmとしたPPE54. 7部/GP12. 8部/酸化防止剤0. 3部を加え熔融混練した後、（5）にて50 Torrにて減圧脱揮し、サイドフィード（2）よりHIPSを28部加え、熔融混練した後、（8）にて50 Torrにて脱揮し、更にTPPを4. 2部加えた。（3）及び（7）は塞いで使用しなかった。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0041】

【比較例3】熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=44$ ）押出機を用いた。図1のトップフィード（1）より分子量300以下の揮発分を500 ppm未満としたPPE54. 7部/GP12. 8部/酸化防止剤0. 3部/キシレン1. 6部を十分混合したものを加え熔融混練した後、（5）にて50 Torrにて減圧脱揮し、サイドフィード（2）よりHIPSを28部加え、熔融混練した後、（8）にて50 Torrにて脱揮し、更にTPPを4. 2部加えた。（3）及び（7）は塞いで使用しなかった。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0042】

【実施例3】熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=44$ ）押出機を用いた。図1のトップフィード（1）よりPPE48. 1部/GP19部/酸化防止剤0. 3部を加え熔融混練した後、（5）にて50 Torrにて減圧脱揮し、第1サイドフィード（2）よりHIPSを8部/GP20部を加え熔融混練した後、第2サイドフィード（3）よりGFを20部加え、（8）にて50 Torrにて脱揮し、更にTPPを（4）より4. 6部加えた。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0043】

【比較例4】第1段熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=32$ ）押出機を用いた。トップフィードより、PPE48. 1部/GP19部/酸化防止剤0. 3部/HIPS8部を加え熔融混練した後、50 Torrにて減圧脱揮し、更にTPPを4. 6部加えた。第2段熔融混練機としては、単軸90mmφ押出機を用いた。第1段でできた樹脂組成物80部とGP20部をトップフィードし、熔融混練後、サイドフィードよりGF20部を加え熔融混練した後、50 Torrで脱揮した。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0044】

【実施例4】熔融混練機としては、同方向2軸（ $L/D=44$ ）押出機を用いた。トップフィード（1）よりPPE54. 7部/GP12. 8部/酸化防止剤0. 3部を加え熔融混練した後、（5）にて50 Torrにて減圧脱揮し、第1サイドフィード（2）よりHIPSを28部、第2サイドフィード（3）よりCR741Cを4. 2部加え、熔融混練した後、（8）にて50 Torrにて脱揮した。（7）は塞いだ。この樹脂組成物の物性測定結果を表1に記す。

## 【0045】

## 【表1】

表 1

|                               | 実施例 1         | 比較例 1        | 比較例 2        | 実施例 2 | 比較例 3 | 実施例 3 | 比較例 4 | 実施例 4         |
|-------------------------------|---------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| PPE部数                         | 54.7          | 54.7         | 54.7         | 54.7  | 54.7  | 48.1  | 48.1  | 54.7          |
| GP部数                          | 12.8          | 12.8         | 12.8         | 39    | 39    | 39    | 39    | 12.8          |
| HIPS部数                        | 28            | 28           | 25           | 8     | 8     | 8     | 8     | 28            |
| エラストマー部数                      | —             | —            | 3            | —     | —     | —     | —     | —             |
| GF部数                          | —             | —            | —            | 20    | 20    | 20    | 20    | —             |
| TPP部数                         | 4.2           | 4.2          | 4.2          | 4.6   | 4.6   | 4.6   | 4.6   | —             |
| CR741C部数                      | —             | —            | —            | —     | —     | —     | —     | 4.2           |
| 酸化防止剤部数                       | 0.3           | 0.3          | 0.3          | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3           |
| 押出回数                          | 1             | 2            | 2            | 1     | 2     | 2     | 2     | 1             |
| MFR (g/10分)<br>250℃, 10kg     | 4.2           | 3.9          | 3.9          | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 4.2           |
| アイソット衝撃強度<br>(kg・cm/cm)       | 11.4          | 10.3         | 11.5         | 8.2   | 4.3   | 4.3   | 4.3   | 11.4          |
| 曲げ強さ<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | —             | —            | —            | 1,500 | 1,300 | 1,300 | 1,300 | —             |
| 揮発分 (ppm)                     | 1,300         | 1,400        | 1,400        | 500   | 40    | 40    | 40    | 1,300         |
| 揮発分残存率 (%)                    | 19            | 20           | 20           | 10    | —     | —     | —     | 1             |
| エラストマー成分の<br>Tg (℃)           | -75<br>(シリ-フ) | -63<br>(フ-フ) | -63<br>(フ-フ) | —     | —     | —     | —     | -75<br>(シリ-フ) |
| 比エネルギー<br>(KWH/KG)            | 0.17          | 0.3          | 0.3          | 0.18  | 0.36  | 0.36  | 0.36  | 0.17          |
| PPE未溶融物<br>の外観評価              | ○             | ○            | ○            | ○     | ×     | ○     | ×     | ○             |

## 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性の改良と、揮発分の少ない特性を同時に満足した熱可塑性樹脂組成物を工業的に製造する方法において、エネルギー的、作業的に有利に製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するための溶融混練機の概略図である。

## 【符号の説明】

- |                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| 1 第1原料供給口 (トップフィード供給口)   | 4 第4原料供給口         |
| 2 第2原料供給口 (第1サイドフィード供給口) | 5 第1減圧脱揮口         |
| 3 第3原料供給口 (第2サイドフィード供給口) | 6 大気ベント口          |
|                          | 7 大気ベント口          |
|                          | 8 第2減圧脱揮口         |
|                          | A: ポリフェニレンエーテル樹脂  |
|                          | B: スチレン樹脂         |
|                          | C: エラストマー補強スチレン樹脂 |
|                          | D: フィラー           |
|                          | E: エラストマー         |
|                          | F: 揮発性難燃剤         |
|                          | G: 不揮発性難燃剤        |



【圖 1】

图 1

